

文章编号: 0254-5357(2010)03-0316-03

铀矿石及含铀岩石中铀(VI)和总铀的关系探讨

汪君, 王 岷, 赵建新
(核工业二一六大队理化测试中心, 新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要: 探讨了溶矿时间和溶矿温度对测量铀矿石及含铀岩石中铀(VI)和铀(IV)的影响及高含量铀(铀含量 $\geq 100\text{ }\mu\text{g/g}$)和低含量铀(铀含量 $\leq 100\text{ }\mu\text{g/g}$)中铀(VI)和总铀的关系。结果表明,溶矿3 h、溶矿温度 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 可以有效检测铀矿石及含铀岩石中的铀(VI)和铀(IV)。高含量样品,总铀含量等于铀(VI)和铀(IV)之和;低含量样品,铀(VI)的含量在数值上和总铀符合数学关系: $w[\text{U(VI)}] = (A_{560}/A_{584}) \times w(\text{U}_{\text{总}})$ 。通过测定不同波长下的总铀含量,应用数学关系导出低含量样品中铀(VI)和铀(IV)的含量,可以大大简化分析步骤,提高分析效率,经济便捷。

关键词: 铀矿石; 含铀岩石; 铀(VI); 铀(IV); 总铀

中图分类号: P619.14 **文献标识码:** B

Experimental Study on the Relationship between Uranium(VI) and Total Uranium in Uranium Ores and Uranium-bearing Rocks

WANG Jun, WANG Di, ZHAO Jian-xin
(Nuclear Industry Xinjiang Testing Center for Physical and Chemical Analysis, Urumqi 830011, China)

Abstract: The effect of sample digestion time and temperature on the determination of U(VI) and U(IV) in uranium ores and uranium-bearing rocks was carried out. And the relationship between U(VI) and total uranium in samples with both high ($\geq 100\text{ }\mu\text{g/g}$) and low ($\leq 100\text{ }\mu\text{g/g}$) contents of uranium was also discussed. The results indicate that U(VI) and U(IV) can be extracted and determined effectively under digestion temperature of $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 3 hours. The content of total uranium equals to the sum of U(VI) and U(IV) for the samples with high uranium content ($\geq 100\text{ }\mu\text{g/g}$). However, the content of U(VI) can be expressed as an equation of $w[\text{U(VI)}] = (A_{560}/A_{584}) \times w(\text{U}_{\text{total}})$ for the samples with low uranium content ($\leq 100\text{ }\mu\text{g/g}$), which can be used to calculate the contents of U(VI) and U(IV) in the samples when total content of uranium is obtained by the determination at different wavelengths, which greatly simplifies the analysis procedure and improves the analysis efficiency.

Key words: uranium ore; uranium-bearing rock; uranium(VI); uranium(IV); total uranium

铀在地壳中的平均含量为 $3\sim 4\text{ }\mu\text{g/g}$,其价态主要以四价或六价离子为主,存在形态以和其他元素化合呈矿物状态,按成分分为原生矿物和次生矿物,原生矿物以四价为主,常见于晶质铀矿和沥青铀矿。次生铀矿物以六价铀为主。对含铀岩石进行价态分析,对于研究铀的成矿规律具有重要意义^[1-2]。

由于含铀岩石类型多,特性各异,成分复杂,干扰因素较多,相关文献也较少^[3-5],因此准确地测定矿石和岩石中U(VI)和U(IV)含量比较困难,其中关键的难点在于采用通常的溶矿步骤,如用酸、碱在加热分解样品的过程中,不仅所用的分解试剂较多,而且样品中的变价元素以及溶液中溶解的氧都将与矿石中的铀起氧化还原反应,从而引起价态的变化^[2,6-10]。本文通过改变溶矿时间和溶矿温度,优化了U(VI)和U(IV)的最佳检测条件。根据对铀矿石及含铀岩石中铀价态理论的分析,以及U(VI)、U(IV)的显

色规律,通过变换波长,探讨铀矿石及含铀岩石中低含量铀中U(VI)与总铀之间的内在关系。

1 实验部分 1.1 仪器和主要试剂

722型光栅分光光度计(上海第三分析仪器厂), Sartorius 210S分析天平(北京赛多利斯天平有限公司),高温电热炉(上海实验电炉厂),恒温烘箱。

铀标准储备溶液:称取 0.2984 g 的 U_3O_8 于 200 mL 烧杯中,加入 20 mL 王水,加热溶解,蒸至干。用水溶解,转入 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。此溶液 $\rho(\text{U}) = 1.000\text{ mg/mL}$ 。

铀标准溶液:准确移取 5.0 mL 铀标准储备溶液于 1000 mL 容量瓶中,用 0.025 mol/L 的 H_2SO_4 稀释至刻度。此溶液 $\rho(\text{U}) = 5.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

收稿日期: 2009-11-19; 修订日期: 2010-02-10
作者简介: 汪君(1968-),女,湖北大悟县人,高级工程师,从事岩石矿石的分析检测工作。E-mail: wangjun6618629@163.com。

钒酸铵标准溶液:称取 0.3932 g (NH₄)₂VO₃ 于 400 mL 烧杯中,用少量水调成糊状,加入 500 mL ϕ = 50% (体积分数,下同)的 H₂SO₄ 搅拌使其完全溶解,冷却后转入 2000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,贮存于棕色瓶中,置于阴暗处。

TiCl₃ 原液、(NH)₂FeSO₄ 溶液、(NH₄)₂CO₃ 溶液、Na₂CO₃ 溶液、NaNO₂ 溶液、200 g/L 尿素溶液、硫酸羟胺溶液、二苯胺磺酸钠溶液、苯基邻氨基苯甲酸。

400 g/L NaOH 溶液、0.025 mol/L H₂SO₄、50% 的 H₂SO₄、浓 HCl、H₃PO₄、王水。

实验所用水均为蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 钒酸铵标准溶液的标定

移取 1 mL 1.000 mg/mL 铀标准储备溶液,平行 5 份于 150 mL 容量瓶中,加入 12 mL H₃PO₄、1 mL 浓 HCl、2 滴 300 g/L (NH)₂FeSO₄ 溶液,用蒸馏水加至 40 mL,滴加 TiCl₃ 原液至溶液呈稳定的紫红色,再过量 2 滴。在不断摇荡下迅速加入 1 滴 150 g/L NaNO₂ 溶液至棕色消失后,立即沿杯壁加入 5 mL 200 g/L 尿素溶液,剧烈摇荡至大气泡消失,放置 5 min 后,加入 2 滴二苯胺磺酸钠溶液及 2 滴苯基邻氨基苯甲酸作指示剂,用钒酸铵标准溶液滴定至溶液呈微紫红色 30 s 不退为终点。

1.2.2 总铀的测定

高含量样品采用(NH₄)₂VO₃ 容量氧化滴定法^[11]测定,低含量样品采用 P₂₅₆ 强碱性阴离子交换树脂分离富集 5-Br-PADAP 分光光度法^[12]测定。

1.2.3 高含量 U(Ⅵ)和 U(Ⅳ)的测定

称取 0.5000 g 样品于密闭聚四氟乙烯坩埚中,加入 15 mL 60 g/L (NH₄)₂CO₃ 溶液和 3 mL 20 g/L 硫酸羟胺溶液,盖上密闭外盖。置于预热至 65℃ 的恒温烘箱中,溶样 3 h (平均 1 h 摇动一次)。取出冷却后过滤于 250 mL 锥形瓶中,用 2 g/L Na₂CO₃ 溶液洗坩埚及滤渣各 4 次,分别得到溶液 A 与沉淀 B,溶液 A 加入 15 mL 浓 HCl,加热至气泡消失后加入 20 mL H₃PO₄,控制总体积为 60~70 mL,加入 2 滴 300 g/L (NH)₂FeSO₄ 溶液,方法同 1.2.1 节。计算 U(Ⅵ)的含量。

溶矿过滤后的沉淀 B,在 700℃ 灰化后重新溶矿,依据高含量钒酸铵容量氧化滴定法^[11]测定 U(Ⅳ)的含量。

1.2.4 低含量 U(Ⅵ)和 U(Ⅳ)的测定

同 1.2.3 节的方法得到溶液 A 和沉淀 B。

溶液 A 中加入 15 mL 浓 HCl,蒸干,再加入 5 mL 王水,加热至白烟冒尽,应用低含量国标方法 P₂₅₆ 强碱性阴离子交换树脂分离富集 5-Br-PADAP 分光光度法^[12]测定 U(Ⅵ)的含量。

沉淀 B 在用复合铵盐溶矿后,依照低含量国标方法^[12]测定 U(Ⅳ)的含量。

2 结果与讨论

2.1 溶矿温度的影响

以编号为 S-1 的未知含量样品为参照,选择溶矿温度 60℃、65℃、70℃、80℃、90℃ 和 100℃,按照 1.2.3 节步骤测定 U(Ⅵ)。从表 1 结果可以看出,溶矿温度在 60~100℃,U(Ⅵ)测定结果基本趋于一致;但在 65℃ 时达到最大,故实验选择溶矿温度 65℃。

表 1 溶矿温度对 U(Ⅵ)测定的影响

Table 1 Effect of digestion temperature on U(Ⅵ) determination

溶矿温度 θ/℃	w(U)/%	溶矿温度 θ/℃	w(U)/%
50	0.286	80	0.290
60	0.295	90	0.294
65	0.300	100	0.297
70	0.298		

2.2 溶矿时间的影响

以 S-1 样品为参照,考察不同溶矿时间 1 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h 对 U(Ⅵ)的影响。从表 2 结果可知,溶矿时间为 3 h 时,U(Ⅵ)的含量达到最大,故本实验选择溶矿时间为 3 h。

表 2 溶矿时间对 U(Ⅵ)的影响

Table 2 Effect of digestion time on U(Ⅵ) determination

溶矿时间 t/h	w(U)/%	溶矿时间 t/h	w(U)/%
1	0.210	4	0.294
2	0.289	5	0.287
3	0.298	6	0.234

2.3 高含量样品分析结果比对

采用本法测定 U(Ⅵ)和 U(Ⅳ),计算总铀含量,与同行业实验室运用国标方法的测定结果进行对照(表 3),由此数据计算得到本法测定值与国标法的平均相对偏差为 2.9%,远低于 8% 的规范要求,满足实验室内分析检测要求。

表 3 高含量样品中 U(Ⅵ)、U(Ⅳ)和总铀的结果对比

Table 3 Comparison of analytical results of U(Ⅵ), U(Ⅳ) and total uranium in high content samples by different laboratories

样品 编号	U(Ⅵ)		U(Ⅳ)		U(Ⅵ)+U(Ⅳ)		总铀
	本法	国标法	本法	国标法	本法	国标法	
1	361	337	146	148	507	485	516
2	769	786	592	774	1361	1560	1311
3	937	936	352	304	1289	1240	1294
4	912	977	501	463	1413	1440	1485
5	522	633	649	797	1171	1430	1175

2.4 低含量样品分析

2.4.1 最大吸收波长的选择

以 20 μg 铀标准为基准,测定波长为 580~590 nm 的吸光度。图 1 结果表明,在波长 584 nm 处,其吸光度最大。本文选择 584 nm 为最大吸收波长。

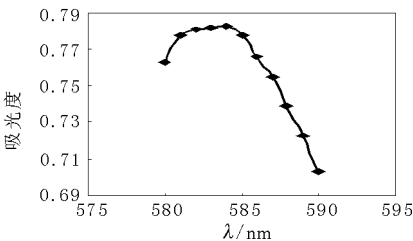


图 1 最大吸收波长的选择

Fig.1 Selection of measurement wavelength

2.4.2 不同波长下吸光度的比值与 U(VI) 的关系

吸取 0.0、5.0、10.0、20.0、30.0、50.0、70.0、90.0、100.0 μg 铀标准溶液于 25 mL 容量瓶中,以国标方法 P₂₅₆ 强碱性阴离子交换树脂分离富集 5-Br-PADAP 分光光度法^[12],在 1 cm 比色皿上,于 560、570、580、584、590 nm 处对标准曲线进行测定。从表 4 结果可以看出,在不同波长下,均呈现良好的线性关系;但 560 nm 处标准曲线各个点的吸光度与 584 nm 处标准曲线各个点的吸光度的比值(A_{560}/A_{584})恒定,约为 0.7,符合 U₃O₈ 中 U(VI) 和 U(IV) 的比值关系 1:2。

表 4 不同波长下的标准曲线

Table 4 Working curves of uranium at different wavelengths

铀含量 <i>m</i> /μg	不同波长下的吸光度 <i>A</i>					$\frac{A_{560}}{A_{584}}$
	560 nm	570 nm	580 nm	584 nm	590 nm	
0	-0.004	0.016	0.014	0.000	-0.059	-
5	0.038	0.063	0.073	0.056	-0.002	0.678
10	0.076	0.108	0.129	0.113	0.046	0.673
20	0.154	0.194	0.235	0.227	0.147	0.678
30	0.238	0.283	0.345	0.342	0.247	0.696
50	0.404	0.466	0.570	0.582	0.458	0.694
70	0.561	0.635	0.774	0.802	0.649	0.699
90	0.720	0.815	0.990	1.029	0.838	0.699
100	0.806	0.895	1.102	1.133	0.947	0.711
线性方程: $y = ax + b$						
相关系数 <i>R</i>	0.99997	0.99470	0.99995	0.99996	0.99989	
<i>a</i>	0.6450	-0.3548	-1.7568	-0.1627	5.3167	
<i>b</i>	123.5351	117.6689	92.3468	88.7055	100.0153	

17 个未知样品分别在 560 nm 和最佳波长 584 nm 下测定铀的吸光度。从表 5 数据可以看出,在这两个波长下铀吸光度的比值不完全为 0.7,但是通过比例换算,其 U(VI) 量与实际用比色法(含量低用比色法)测得 U(VI) 量相吻合。U(VI) 占总铀中的比例与 560 nm 吸光度和 584 nm 吸光度的比值一致。铀(VI) 在数值上和总铀符合以下数学关系:

$$w[U(VI)] = \frac{A_{560}}{A_{584}} \times w(U_{\text{总}})$$

从表 5 还可以看出,通过关系式换算得出的 U(VI) 数值与采用 1.2.4 节的方法测出的数值相吻合。这说明此法具有一定的可行性,在生产工作中,大大简化了分析步骤,缩短了分析时间,方法经济便捷。

3 结语

(1) 在溶矿 3 h、溶矿温度 65℃ 的条件下,可以有效检测铀矿石及含铀岩石中的 U(VI) 和 U(IV)。

(2) 高含量样品分析,采用钒酸铵容量氧化滴定法^[11],总铀的含量在数值上等于 U(VI) 和 U(IV) 之和;低含量样品分析,采用 P₂₅₆ 强碱性阴离子交换树脂分离富集 5-Br-PADAP 分光光度法^[12],U(VI) 在数值上和总铀符合数学关系: $w[U(VI)] = \frac{A_{560}}{A_{584}} \times w(U_{\text{总}})$ 。

表 5 在波长 560 nm 和 584 nm 处测定通过比例换算的 U(VI) 结果与 U(VI) 实测值对比

Table 5 Comparison of analytical results between calculated U(VI) from the data measured at 560 nm and 584 nm and tested U(VI)

样号 编号	<i>w</i> (总铀)/ (μg·g ⁻¹)	不同波长下的吸光度 <i>A</i>		$\frac{A_{560}}{A_{584}}$	<i>w</i> [U(VI)]/(μg·g ⁻¹)	
		560 nm	584 nm		比例换算结果	实测值
1	9.6	0.034	0.056	0.61	5.8	5.6
2	138.6	0.575	0.783	0.73	101.2	96.1
3	68.5	0.272	0.388	0.70	48.0	50.1
4	67.1	0.311	0.380	0.82	55.0	52.7
5	10.1	0.050	0.059	0.85	8.6	8.3
6	7.3	0.021	0.043	0.49	3.6	3.2
7	11.7	0.057	0.066	0.86	10.0	10.5
8	8.0	0.029	0.047	0.62	5.0	4.9
9	107.7	0.442	0.609	0.73	78.6	76.1
10	19.2	0.078	0.110	0.71	13.6	12.6
11	44.6	0.183	0.253	0.72	32.1	31.0
12	8.4	0.035	0.049	0.71	5.9	5.7
13	8.2	0.032	0.048	0.67	5.5	5.4
14	21.0	0.087	0.120	0.73	15.3	16.0
15	11.9	0.041	0.069	0.59	7.0	7.3
16	108.8	0.439	0.615	0.71	77.2	82.2
17	68.9	0.286	0.390	0.73	50.3	50.0

(3) 低含量样品分析铀(VI) 和总铀的实验关系,应用于生产实践中可以大大简化分析步骤,提高效率,经济合理。

4 参考文献

[1] 宋金如. 铀矿石的化学分析[M]. 北京:原子能出版社, 2006:1.

[2] 董灵英. 铀的分析化学[M]. 北京:原子能出版社, 1982:2-127.

[3] Levison A A, Bland C J, Lively R S. 铀系不平衡在铀矿勘探中的应用[J]. 国外铀矿地质, 1985(3):62-69.

[4] 杨殿忠, 于曼. 吐哈盆地粘土矿物特征及其与铀成矿关系[J]. 地质找矿论丛, 2005, 20(3):188-191.

[5] Hudson E A. The structure of U⁶⁺ sorption complexes on vermiculite and rhydrotite[J]. Clay and Clay Minerals, 1999, 47:439-457.

[6] 范光, 秦明宽, 申科峰, 康世虎. 2082 砂岩型铀矿床中铀矿物的电子探针研究[J]. 电子显微学报, 2006, 25(Z1):301-302.

[7] 龚治湘, 宋金如. P₃₅₀ 微孔快速色谱柱分离富集铀的性能研究[J]. 高等化学学报, 1994, 15(8):128-131.

[8] 刘先国, 杨问华, 方金东, 王铨, 舒朝滨. 电感耦合等离子体发射光谱法直接测定地质试样中铀[J]. 岩矿测试, 1997, 16(4):296-298, 302.

[9] 刘金巍, 王彦丽, 杨金荣, 罗治定, 刘庆学. 碳酸钠浸取-紫外荧光光谱法测定地质样品中痕量铀[J]. 岩矿测试, 2007, 26(2):160-162.

[10] 宋金如. 铀矿石的化学分析[M]. 北京:原子能出版社, 2006:23-25.

[11] EJ 267.8-84, 铀矿石中铀的测定;三氯化钛还原/钒酸铵氧化滴定法[S].

[12] EJ 349.2-87, P₂₅₆ 阴离子交换树脂分离富集 5-Br-PADAP 分光光度法[S].